

408189

修正
補充

本86年1月30日

(全本)

申請日期	85.2.26
案 號	85102178
類 別	C23C 18/21, B05D 1/8

T.M.C.16

A4
C4

公告本

(以上各欄由本局填註)

408189

第85102178號
專利申請案發明
專利

專利說明書

修正本
修正日期:86年元月

一、發明 名稱	中 文	浸泡置換鍍銀方法
	英 文	IMMERSION DISPLACEMENT SILVER PLATING PROCESS
二、發明 人	姓 名	(1)彼得 T. 麥卡思 (2)安德魯 M. 索塔
	國 籍	英 國
	住、居所	(1)英國加州艾爾凡市芬卡曼道16782號 (2)英國倫敦市雷思萊路6號
三、申請人	姓 名 (名稱)	英商·阿爾法·福萊有限公司
	國 籍	英 國
	住、居所 (事務所)	英國克洛頓市馬羅道唐丹宅
	代 表 人 姓 名	愛德華·克里根

裝

訂

線

408189

修正

補充

本86年1月30日

(全本)

申請日期	85.2.26
案 號	85102178
類 別	C23C 18/21, B05D 1/8

T.M.C.19

A4
C4

公告本

(以上各欄由本局填註)

408189

第85102178號
專利申請案發明
專利

專利說明書

修正本
修正日期:86年元月

一、發明 名稱	中 文	浸泡置換鍍銀方法
	英 文	IMMERSION DISPLACEMENT SILVER PLATING PROCESS
二、發明 人	姓 名	(1)彼得 T. 麥卡思 (2)安德魯 M. 索塔
	國 籍	英 國
	住、居所	(1)英國加州艾爾凡市芬卡曼道16782號 (2)英國倫敦市雷思萊路6號
三、申請人	姓 名 (名稱)	英商·阿爾法·福萊有限公司
	國 籍	英 國
	住、居所 (事務所)	英國克洛頓市馬羅道唐丹宅
	代 表 人 姓 名	愛德華·克里根

裝

訂

線

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大 類：
I P C分類：

A6

B6

本案已向：

英 國 (地區) 申請專利，申請日期： 案號： ， ☐有 ☐無主張優先權
1994.12.9 9425030.5

有關微生物已寄存於： ，寄存日期： ，寄存號碼：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

五、發明說明 (1)

印刷電路板 (PCB) 之生產過程中，第一 (多步驟式) 階段中準備一片裸板，而第二 (多步驟式) 階段中各種組件黏貼於板上。本發明係關於裸板製造的最末數個步驟，其中裸板鍍上保護層，隨後進入第二生產階段。

目前第二階段中，有兩型組件欲接到裸板上：插腳組件例如電阻器、電晶體等，及更為晚近的表面黏貼裝置。插腳組件係將各個腳通過板上的孔而接到板上，隨後確保腳周圍的孔填滿焊劑。表面黏貼裝置使用平坦接觸區焊接或使用黏著劑黏貼而接於板面上。

第一階段中生產一片包括絕緣層，導電電路圖樣及導電墊及／或貫穿孔之板。板可為多層板，有多於一層導電電路圖樣位在絕緣層間，或可包括一層絕緣層或一層導電電路圖樣。

貫穿孔可鍍穿因此導電，墊也可導電，墊構成稍後組件搭接階段中表面黏貼組件的搭接區域。

電路圖樣，墊及貫穿孔之導電區可由任何導電材料或不同導電材料混合物製成。然而通常為銅製。原因為隨著時間之經過，銅容易氧化形成焊接性不良的銅氧化物層，隨後進入第二組件搭接階段，保護層鍍於墊及／或貫穿孔區域上，此處希望保持焊接性，以防止形成焊接性不良的銅氧化物表層生成。

雖然製備裸板方式多於一種，但最廣用的裸板製造方法稱為“焊單／裸銅”(SMOBC) 技術。此種板通常包括環氧樹脂黏合的玻璃纖維層，而其一側或兩側上鍍有導電材

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(2)

料。一般而言，板為多層板具有包括電路圖樣的導電層與絕緣層交替。導電材料通常為金屬箔，最常為銅箔，SMOBC技術中獲得此種板，使用模版或自動鑽孔機將板材料鑽孔。孔隨後使用無電鍍銅方法“鍍穿”，該方法將銅層沈積於整個板上：於上方箔表面上及貫穿孔表面上。

然後，板材料塗覆以感光膜(光阻)於預先選定區曝光，並化學顯影而去除未曝光區，顯露出導電區，導電區為鍍銀貫穿孔及墊。一般而言，下一步驟中，曝光區的金屬箔厚度利用進一步電鍍銅步驟累積。蝕刻光阻保護層通常為錫-鉛合金電鍍組成物施於曝光且加厚的銅區上。

然後移開光阻曝露出銅，有待去除的已曝光銅表面使用銅蝕刻組成物蝕刻去除而於最終需要的電路圖樣留下銅。

次一步驟中，剝除錫-鉛合金光阻。

由於組件不會搭接於銅電路軌跡上，故通常僅需將搭接組件的焊劑塗覆於貫穿孔及墊區域上而非軌跡上。因此將焊罩施於板上保護無需塗覆焊劑的區域，例如使用網板印刷法或光呈像技術接著為顯像且選擇性固化。孔和墊上曝光的銅隨後被清潔並準備進行塗覆焊劑，接著施用保護性焊劑塗成，施用方式例如浸泡於焊劑浴中接著以熱空氣均平(HAL)，而於未塗有焊罩的銅區上形成焊劑保護層。焊劑不會濕潤焊罩，因此焊罩保護區頂上未形成塗層。

於此階段時，板至少包括一層絕緣層和至少一層導電層。導電層包括一層電路軌跡。板也包括利用焊劑層保護

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (3)

不會失光澤的墊及／或貫穿孔。單層導電層可包括電路軌跡、墊或二者。任何墊將構成多層電路板外層的導電層的一部份。板上的電路軌跡塗有焊罩。

此種板方便進行此搭接組件的第二階段。第二階段中一般組件的搭接係使用焊劑達成：首先將一層焊膏（包括焊劑及助焊劑）施於板上，通常係藉印刷施於板上，將各組件放置於印刷板上。然後板於烘箱內加熱，而使焊膏內的焊劑熔化，形成組件與板間的接觸。此種方法稱之為再流焊接法。另外可使用波浪焊接，其中板通過熔融焊劑浴。任一種情況下，可於焊劑保護層上方使用額外焊劑。

搭接插腳組件及表面黏貼裝置更為複雜化，以及黏貼多個小而間隔緊密的組件的特殊需求，導致於PCB上對將搭接組件的導電金屬之表面保護層需求增高。特別，裸板製造商施用的光整劑在墊上不會留下不均勻表面而增加墊故障風險。也需要保護層不會干擾隨後焊接步驟，因而妨礙介於裸板與各組件間形成良好導電黏合。不需要去除保護層的額外步驟。

如前文說明，導電金屬面通常由銅製，保護面必須於第一階段結束時施用，以防止於組件搭接前於銅面上形成不可焊接的銅氧化物。這一點特別要緊，原因為一般而言，第一階段和第二組件搭接階段係在完全不同的地方進行。因此在形成導電墊及／或貫穿孔與組件搭接階段之前有明顯時間延遲，該期間內可能出現氧化作用。因此需要保護層可保有導電材料的焊接性且使組件搭接於裸板時可形

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

五、發明說明 (4)

成焊接點。

目前最常用的保護層為錫／鉛焊劑，通常使用“HAL”(熱空氣均平)方法施用，其範例詳細說明如上。

HAL方法之限制為難以均勻施用焊劑，及使用HAL方法產生的厚度分布，難以可靠的搭接目前使用的極小且間隔緊密的組件。

現在引進數種焊劑層HAL塗層之置換處理方法。塗層必須可形成與組件可靠的墊接觸。亦須可忍受多次焊接步驟。例如如前述現今之將插腳組件及表面黏貼組件搭接於組件上，通常以至少二次焊接操作搭接。因此保護層亦需可忍受至少兩次焊接操作，因此有待於第二次操作焊接的區域在第一次操作時必須受到保護。

曾經提議HAL方法使用之錫／鉛合金焊劑之替代品，包括有機保護，浸泡鍍錫或錫／鉛及鍍鎳／金。鎳／金方法中，進行銅表面的無電電鍍，其中鎳底層施於銅上，接著為一層金。此種方法不方便，原因為需要多個製程步驟，此外使用金導致成本昂貴。

儲存過程中，銅墊的有機保護及焊接前的組裝也可使用助焊劑漆進行。其使用通常限於單側板(亦即僅在一側有導電墊的板)。塗層通常係藉浸塗、噴塗或滾塗施用。不幸，難以對板面提供一致塗層，因此限制板壽命預期值，原因為塗層多孔且塗層厚度不均勻。也發現助焊劑漆的儲存壽命相當短。又一問題為若使用再流焊接來搭接組件，則於組件搭接階段中，各組件使用黏合劑於板底側保持

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (5)

定位。若助焊劑漆厚，則黏著劑無法將組件直接黏著於印刷板上，反而介於黏著劑與助焊劑漆塗層間形成黏合。於助焊及焊接過程中，此種黏合強度下降，造成組件與焊劑浴接觸時脫落。

另一種目前替代之道係基於使用咪唑或三唑的被動／保護處理，其中於銅面上形成銅錯合化合物。如此，此等塗層以化學方式黏合至表面上，且阻止銅與氧之反應。但此種方法的缺點為忍受隨後焊接步驟的能力不足，因此第一焊接步驟所達高溫容易破壞該層，無法再忍受隨後黏貼其它組件所需的焊接操作。此種方法之一例示於EP-A-0428383，其中描述銅或銅合金的表面處理包括將銅或銅合金表面浸泡於含有一種2-位置的至少3個碳原子具有烷基之苯并咪唑及一種有機酸的水溶液內。

使用無電技術使用包括銀的水性組成物於銅基板上提供銀塗層之方法亦已知。

無電鍍銀法也可用於非金屬基板上，包括還原劑及銀離子及錯合劑。GB-A-2201163 中，含銀離子錯合劑(約略等重)還原劑的增稠組成物施於金屬面上而提供厚的銀塗層。

Metal Finishing 81(1) 27-30 (1983)中，Russer描述藉浸泡方法將銅粉鍍銀，該方法中，銅粉浸泡於硝酸銀與聚伸乙基多胺呈1:2莫耳比之溶液內。

US-A-3294578中，使用含氫溴酸或氫碘酸之高度酸性銀鹽溶液及含氮之錯合劑，而於更具負電性的電基板上提

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (6)

供無電銀層。組成物含有高量非水溶劑。類似的方法揭示於US-A-4908241 (EP-A-0081183)。

無電鍍銀法的三種常見錯合系統為以氨為主，以硫代硫酸鹽為主，或以氰化物為主。

氨系統之缺點為含氨之銀溶液不安定，容易生成爆炸性的疊氮化物。硫代硫酸鹽系統的缺點為用在電子業，由於銀塗層內形成硫化物，導致焊接性不良，因此於稍後的組件搭接步驟中，介於裸板與組件間可能形成不良電接觸。

以氰化物為主的系統之缺點為鍍液有毒。

US-A-5318621中揭示含胺基酸做為加速劑來將銀或金沈積於電路板上的銅上方之鍍塗層上的無電鍍液。該案描述以硫代硫酸鹽／硫酸鹽為主的金或銀無電鍍浴皆不可直接鍍於銅上，原因為銅快速溶解而無法形成銀或金鍍層。討論於參考文獻“Metal Finishing Guidebook & Directory”(1993年版)之引言中。述及包括硝酸銀，氨及還原劑(例如甲醛)的鍍銀溶液(亦即無電鍍銀)。

US-A-4863766亦揭示使用以氰化物為主的鍍液之無電鍍銀。

本發明係關於一種置換浸泡鍍銀方法。置換鍍銀方法與無電方法的差異為由於有待保護的表面之可氧化金屬電位與銀離子相對電極電位間之差，經由單純置換反應而於金屬表面上形成銀鍍層。

例如報告於“Modern Electroplating” by F.A.

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(7)

Lowenheim, J Wiley & Sons (1963)出版，銀可藉置換鍍敷於大部分基底金屬上，但浸泡鍍銀的黏著性不良。F.A. Lowenheim提示當使用銀電鍍基底金屬時，需要先將銀薄膜由高度氰化物衝擊浴上沈積於工作件上，才能確保稍後電鍍銀層的黏著良好。

本發明係針對於提供介於裸板製造與組件搭接階段間需要保護不會失光澤的裸板導電表面上，使用焊劑保護塗層的替代之道。

出乎意外地，儘管“F.A. Lowenheim”之揭示內容，發明人發現一種可提供良好黏著性的置換鍍敷方法。本發明克服先前技術銀保護塗層的問題：氨，因此無需爆炸性溶液；由於無需含高量氰化物的第一步驟，故可免除使用毒性氰陰離子；及可形成與PCB具良好黏著性及焊接性、且可提供保護不會氧化的銀塗層。

U.S.-A-4777078揭示形成銅繞線圖樣之方法。該方法使用間歇含銀離子的無電鍍銅浴，用做顆粒精練劑來使富銀層鄰近的銅顆粒大小縮小。鍍銅浴含有碘化鈉安定劑，銀離子，EDTA，硫酸銅，及氫氧化鈉，特別含有還原劑。

根據本發明提供一種於正電性比銀更低的金屬組成的表面上形成銀塗層之方法，包括於置換鍍敷步驟中，金屬面與置換鍍敷水性組成物接觸，組成物包括銀離子及多配合基錯合劑於水媒劑之溶液且具有2至12之pH。

如前文說明，於本發明之置換方法中無需額外氨(可呈氫氧化銨)，氰陰離子，甲醛，硫代硫酸鹽，或還原劑

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (8)

銀離子於組成物之存在濃度為0.06至32 g/l (基於銀離子)，較佳為0.1至25 g/l，最佳為0.5至15 g/l。

至於銀離子來源可使用任一種水溶性銀鹽，例如硝酸鹽、乙酸鹽、硫酸鹽、乳酸鹽或甲酸鹽。較佳使用硝酸銀。

錯合劑之較佳存在量為0.1至250 g/l，較佳2至200 g/l，及最佳10至100 g/l，特別約50 g/l。

錯合劑必須為化學計算當量或化學計算過量，因此全部銀離子皆被錯合。化學計算量表示等其耳量。較佳錯合劑存在濃度比銀離子更高，其耳比較佳 (至少1.2) 比1，更佳 (至少2.0) 比1，又更佳 (至少3) 比1。

錯合劑可為任一種於所用水性及pH條件下不會生成水不溶性沈澱的銀離子錯合劑。也可使用錯合劑混合物。需要使用二配合基或更高配合基配合體之錯合劑，原因為此種錯合物之安定常數比單配合基配合體高。適當錯合劑範例有含氧配合體例如含至少2而至多10個碳原子之胺基酸，多羧酸，通常為胺基乙酸例如腈基三乙酸或通常為伸烷基多胺多乙酸包括伸乙基二胺四乙酸 (EDTA)，二伸乙基三胺五乙酸 (DTPA)，N-羥乙基伸乙基二胺三乙酸，1,3-二胺基-2-丙醇-N,N,N',N'-四乙酸，貳羥苯基伸乙基二胺二乙酸，二胺基環己烷四乙酸，或伸乙基二醇-貳 [(β-胺基乙烯醚)-N,N'-四乙酸] 及N,N,N',N'-肆-(2-羥丙基)伸乙基二胺，檸檬酸鹽，酒石酸鹽，N,N-二-(羥乙基)甘胺酸

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(9)

，葡萄糖酸鹽，乳酸鹽，檸檬酸鹽，酒石酸鹽，冠醚類及／或可佩登斯(cryptands)。

特佳錯合劑為EDTA，DTPA及N,N,N',N'-肆-(2-羧丙基)伸乙基二胺。錯合劑必須於鍍液pH條件下，於水溶液內與銀離子形成可溶性錯合物。發明人發現若干組成物N-羥乙基伸乙基二胺三乙酸，N,N-二(羥乙基)甘胺酸，及貳(羥苯基)伸乙基二胺二乙酸形成不溶性錯合物。

組成物之pH可為2至12，通常為3至10，但較佳為4至10。如此，組成物可為酸性，至多pH 7。另外，組成物可為鹼性，pH大於7或甚至大於7.5。

可含緩衝劑來確保組成物之pH值維持於期望範圍內。至於緩衝劑可含任何相容的酸或鹼。相容酸或鹼為於組成物需要量時，不會導致銀離子及／或錯合劑由溶液沈澱出之酸或鹼。例如氯化氫不適合，原因為會形成不溶性氯化銀沈澱。適當範例包含氫氧化鈉或鉀或碳酸鹽，或若有所需，可含適當酸例如檸檬酸，硝酸，或乙酸。硼酸鹽，酞酸鹽，乙酸鹽，磷酸鹽可使用，但緩衝液必須不會導致金屬鹽沈澱且較佳不會抑制電鍍速率者。適當緩衝液將依據期望的工作pH決定。

組成物可包含選擇性成份例如界面活性劑或濕潤劑來改善塗覆均勻度。若含界面活性劑，則其引進組成物之數量為鍍浴中濃度由0.02至100 g/l。較佳摻混濃度為0.1至25 g/l及最佳濃度為1至15 g/l。任一種可用於鍍浴的標準界面活性劑或濕潤劑皆可使用。以非離子界面活性劑為

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (10)

佳。特佳界面活性劑為烷基酚乙氧酸酯，醇乙氧酸酯及酚乙氧酸酯如 *Synperonic NP9 (ex ICI), *Synperonic A14 (ex ICI) 及 *Ethylan HB4 (ex Harcros), (*為商品名)。

可含於本發明鍍浴之另一選擇性成份為顆粒精練劑。顆粒精練劑經由形成具有更緊密填塞結構的更小的銀結晶而改善銀塗層外觀。顆粒精練劑範例包含低碳醇，例如含 1 至 6 個碳原子之醇，例如異丙醇及聚乙二醇例如 PEG 1450 (Carbowax* Union Carbide)。顆粒精練劑可以 0.02 至 200 g/l 數量摻混於組成物。更佳若含顆粒精練劑，則其濃度為由 0.05 至 100 g/l 及最佳由 0.1 至 10 g/l。任一種非水溶劑之存在量須低於鍍敷組成物之 50% 重量比，較佳低於 30% 重量比，或甚至低於 10% 或 5% 重量比。

另一種可含於本發明之鍍敷組成物之選擇性成份為失光澤抑制劑。抑制劑之摻混量為 0.001 至 50 g/l，較佳 0.01 至 25 g/l 及最佳 0.05 至 10 g/l。適當抑制劑的細節描述於申請人以參考編號 64/2045/於今日提出申請的審查中之申請案。其為銀失光澤抑制劑。適當抑制劑之一例為乙氧化烷胺(第三胺)如 Crodamet 02，或三唑衍生物如 Reomet 42。失光澤抑制劑不可為以銀離子還原劑。

其它無活性非干擾性成份包含，例如消泡劑，特別供噴霧施用時(例如陶氏公司供應的 A100)，染料等。

組成物必須不含可將銀離子還原成銀金屬的還原劑。結果浴安定。組成物亦大體不含非水溶劑，但可能須要使用非水溶劑來將若干成份例如若干失光澤抑制劑引進組成

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (11)

物內。此種情況下，非水溶劑保留於組成物較為滿意。

發明人發現鹵陰離子存在會使鍍敷組成物中毒。因此組成物必須大體不含鹵陰離子。

組成物之差額為水。已經去除干擾離子的去離子水或其它純水可用於鍍敷組成物用於本發明方法中。

欲生成可用於本發明之鍍敷組成物，較佳首先製備包括去離子水，如前定義之錯合劑或任何緩衝劑且選擇性含有其它選擇性成份的溶液，銀呈水溶液加至已經形成預混物的其它成份內。發現此乃製備溶液之最佳方法，原因為添加鹽形式之銀並嘗試將銀直接溶解於鍍敷組成物內相當耗時，更容易出現光反應，結果導致銀離子由溶液中呈暗色沈澱出。

較佳，添加銀鹽之組成物 pH 為 pH 3 至 10，最佳 4 至 8。

各成份混合至大體溶解為止。使用熱有其缺點，原因為熱再度引發生成暗色銀沈澱。

金屬基材為任一種正電性比銀更低的金屬。可為鋅，鐵，錫，鎳，鉛，或較佳銅。

較佳於鍍敷步驟中於金屬面與置換鍍敷組成物接觸前，金屬面以習知方式清潔。通常使用酸性清潔組成物例如業界已知之任一種清潔組成物清潔。其範例有 Alpha 金屬有限公司提供的銅調理劑 PC 1144。

若有使用酸性清潔溶液清潔，通常於金屬面與鍍敷溶液接觸前有個清洗步驟。

選擇性地，也可有微蝕刻步驟，此步驟與清潔步驟組

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (12)

合或於清潔步驟後，其中金屬面與例如過硫酸鈉溶液接觸，去除任何表面氧化銅。若進行微蝕刻步驟，則較佳稍後使用硫酸進行酸清洗來去除微量的清潔組成物及／或微蝕刻組成物。

金屬面與鍍敷組成物接觸通常係於10至60℃溫度進行。例如與鍍敷組成物之接觸溫度為15至50℃，最常20至40℃。

接觸可採用任一種方法，通常為浸塗法，噴塗法或水平浸塗法。以噴塗法為最佳。此種接觸屬於大體連續塗覆方法之一部份，換言之，可回收過量溶液供再度使用。

鍍敷組成物與金屬面接觸時間夠長而可於金屬表面上生成銀面。通常接觸時間為10秒至10分鐘。一般發現接觸時間少於10秒造成銀塗層的遮蓋率不足。但接觸時間大於10分鐘無法獲得額外效益。

鍍敷步驟後，鍍銀面較佳使用例如清洗溶液，較佳為水清洗。

於鍍敷步驟或任何隨後的清洗步驟後將板乾燥。乾燥可採任何手段但通常使用溫熱空氣，例如經處理金屬通過乾燥烘箱。

本發明之特佳具體例中，氧化抑制劑與墊及／或貫穿孔接觸，或藉於鍍液中摻混失光澤抑制劑，或與包括失光澤抑制劑的溶液接觸作為後清洗步驟，此步驟係在鍍敷步驟之後而在組件搭接之前。若與氧化抑制劑接觸係在稍後的清洗步驟中經由與包括失光澤抑制劑的溶液進行，則須

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (13)

要有前述中間清洗及／或乾燥步驟。使用此種失光澤抑制劑的優點為可抑制保護性鍍層表面上形成失光澤現象。

置換鍍敷方法為浸泡置換方法，而非真正無電鍍敷方法。如此形成的塗層僅於正電性較低的金屬面上，而非於板的非金屬區域上，例如由焊罩保護的區域上。由於無電鍍銀組成物將銀鍍於非金屬上，故可能鍍於PCB前驅物的焊罩保護區域上，顯然此乃非期望者。本發明之鍍敷組成物比較無電系統使用的鍍敷組成物更安定，包含例如甲醛及其可還原銀離子形成銀沈澱。本發明之鍍敷溶液中，金屬表面上的金屬原子被溶液中的氧離子氧化，因此銀金屬層沈澱於金屬表面上。該方法可自我設限，原因為當銀金屬遮蓋可被銀氧化的金屬表面全部位置時，不再進行反應及不再有銀沈積。

發明人發現當須要強力黏著的銀層時，置換過程之速率相當重要。存在有錯合劑為必要者，俾確保置換反應速率不會太過快速。當置換反應速率進行過快時，於金屬面上形成的銀層容易變成多孔，不均勻及／或黏著性不良。根據本發明，鍍液內的錯合劑可確保反應以足夠形成黏著塗層的速率進行，此外可獲得良好黏著性，及銀層形成保護層處對金屬面上形成良好保護，以防氧化物或其它失光澤形成。根據本發明形成銀塗層厚度通常不大於 $2\mu\text{m}$ 且幾乎經常小於 $0.5\mu\text{m}$ ，通常約 $0.1\mu\text{m}$ 。

雖然本發明可用於塗覆其它用途用之正電性較低的金屬（例如銅粉），但發現本發明用於PCB形成保護性銀層作

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

五、發明說明 (14)

為前述 HAL 方法之替代法特別優異。除了此種用途所須的黏著性良好外，本發明之特殊優點為可使 PCB 之墊及／或貫穿孔保有良好焊接性。因此於本發明之較佳態樣中，金屬面包括 PCB 前驅物墊及／或貫穿孔。本發明方法中，與鍍敷組成物接觸的導電金屬墊及／或貫穿孔可由任一種墊及／或貫穿孔之形成方法形成。

使用本發明方法所得塗層可產生一種顯然更均勻，比較習知 HAL 方法甚至更均勻的表面，與有機保護比較，該塗層對焊接操作更有抗性。此外，本發明方法比較使用鎳／金方法成本更低，更簡單。

稍後的組件搭接階段，各組件焊接至裸板上，墊及／或貫穿孔金屬（通常為銅及銀及／或銀）變成與焊劑混合容易互相摻混，但使用各成份形成的黏合仍然具有良好的導電性及良好黏合強度。本發明方法形成的塗層為 PCB 業常用任何焊劑的底劑，例如錫／鉛，錫／銀及錫／鉍。

組件搭接後，本發明之鍍層上方搭接有組件的板成品，如同使用鎳／金步驟形成的板一般，不會有任何接頭可靠性問題。

實例 1

製備一種組成物，其中 50g EDTA 及 20.4g 固體氫氧化鈉與足量水混合而溶解。包括 1g 硝酸銀與去離子水之溶液隨後加至包括 EDTA 及氫氧化鈉溶液的預混物，並添加去離子水至一升。具有多種表面黏貼性質且鍍有各種直徑貫穿孔的銅、雙面電路板，使用下列程序塗覆以銀溶液。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (15)

板使用IPA脫脂，然後於 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ (5% w/w), H_2SO_4 5% w/w水溶液內微蝕刻1分鐘。然後以自來水清洗1分鐘，接著於 H_3PO_4 5% w/w, Synperonic NP9 0.1%以酸清洗1分鐘。板以水徹底清洗，然後趁著潮濕時浸泡於室溫 20°C 的銀鍍敷組成物內3分鐘。由銀浴中取出時，板以水清洗1分鐘且以溫熱空氣乾燥。銅區域塗有均勻的薄層銀沈積物。

塗覆板經過典型IR焊接膏再流計量3次——參見第1圖(舉例說明再流回合溫度相對於時間的適當範例)，然後使用NR 300(不含Alpha Metals VOC, 不含清潔助焊劑)焊接。獲得鍍穿孔內100%填滿焊劑。

又，板於進行3 IR再流計畫前，於潮溼櫃內於 40°C / 93%相對濕度儲存24小時。板的銀層顯示略為失光澤。但稍後使用NR 300助焊劑進行波浪焊接時仍可達成100%孔隙填充。

實例2

經由將40g N,N,N',N'-肆-(2-羥丙基)仲乙基二胺及10g檸檬酸溶解於 800cm^3 去離子水製備鍍液。溶液內加入1g硝酸銀於 100cm^3 去離子水之溶液。溶液pH藉添加NaOH調整至8，然後以去離子水調整至一升。

銅片($5\text{cm} \times 5\text{cm} \times 0.1\text{cm}$)使用實例1所述程序於前述浴組成物內鍍銀。產生黏著的薄銀層。

實例3

經由溶解50g檸檬酸於 800cm^3 去離子水製備浴。溶液內加入1g硝酸銀於 100cm^3 去離子水之溶液。pH以氫氧化鈉

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (16)

調整至4.0及浴以去離子水調整至一升。

銅片使用實例1所述程序鍍銀。產生薄的黏著性銀層。

實例4

經由溶解60g酒石酸於800cm³去離子水製備鍍銀浴。

溶液內加入1g硝酸銀於100cm³去離子水之溶液。溶液pH藉加入氫氧化鈉調整至4及以去離子水將體積調整至一升。

銅片使用實例1所述程序鍍銀。生成薄的黏著性銀層。

實例5

經由生成包括50g EDTA, 20.4g NaOH, 10g Synperonic NP9 (ICI), 3g Crodamet 02 (Croda Chemicals)於800mls去離子水之溶液製備鍍銀溶液。溶液內加入1g AgNO₃於100mls去離子水之溶液。藉加入稀NaOH/HNO₃將pH調整至7, 然後以去離子水調整至一升。

雙面銅裸板使用實例1所述程序鍍敷以前述溶液。於通過3 IR再流計畫後, 於使用NR 300助焊劑的波浪焊接過程結果可達到貫穿孔100%填滿焊劑。

板於通過3 IR再流計畫前儲存於40℃/93%相對濕度24小時, 於波浪焊接試驗過程中, 無失光澤徵象且焊接良好, 獲得100%孔隙填充。

實例6

雙面銅金屬裸板使用實例1所述浴組成物及程序鍍敷。由銀鍍液中取出板及清洗後, 板於室溫浸泡於4g Reomet 42烷基取代/三唑失光澤抑制劑(Ciba-Geigy)於1升去離

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (17)

子水 (pH 7) 之溶液內 1 分鐘。然後板於龍頭水清洗及藉溫熱空氣乾燥。獲得明亮均勻的銀鍍層。

鍍敷板儲存於 40℃ / 93% 相對濕度 24 小時，然後通過 3 IR 膏再流計畫。板未顯示失光澤，且使用 NR 300 助焊劑進行波浪焊接時焊接良好。

實例 7

銅長條片 (5cm × 1cm) 如實例 1，5 及 6 鍍以各種銀層。此外，其它樣品被覆以市面上可得的浸泡式錫塗層及兩種以取代苯并咪唑失光澤抑制劑化學為主 (亦即，含有銅失光澤抑制劑但未含銀離子) 的競爭者焊接性保持塗層。銅片進行多種前處理 (再流回合並儲存於 40℃ / 93% 相對濕度)，然後使用彎月儀使用 NR 300 助焊劑焊接。

彎月儀試驗方法可經由測量樣本與焊劑間的淨力而監測焊接性。塗層藉著達到平衡濕潤力的時間長短及平衡濕潤力大小評估。欲於波浪焊接達到良好效果，以短時間濕潤及高平衡濕潤力為佳。

下表顯示各種鍍銅樣品之濕潤時間 (秒) 及浸泡 2 秒後的濕潤力 (任一單位)。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (18)

表1

塗 層	處 理	濕潤 時間 / 秒	濕潤力 / 任意單位
實例 1	原樣	0.6	0.32
實例 1	3回合再流	0.7	0.26
實例 1	18hrs 40℃ / 93% RH 0 再流	0.65	0.30
實例 1	18hrs 40℃ / 93 3 再流	0.95	0.17
實例 5	原樣	0.6	0.31
實例 5	3 再流	0.7	0.31
實例 5	16hrs 40/93 3 再流	0.7	0.28
實例 5	17日 40℃ / 93% RH	1.7	0.12
實例 5	17日 40/93 3 再流	1.9	0.04
實例 6	原樣	0.7	0.29
實例 6	3 再流	0.7	0.25
實例 6	10日 40/93 3 再流	0.9	0.28
Sn	原樣	0.95	0.34
Sn	3 再流	> 5s	-0.24
Sn	18 hrs 40/93 0 再流	> 5	-0.2
Sn	18 hrs 40/93 3 再流	> 5	-0.42
苯并咪唑 A	3 再流	0.9	0.19
苯并咪唑 B	原樣	0.8	0.28
苯并咪唑 B	1 再流	0.95	0.26

由前文可見，銀層的溼潤時間比錫及苯并咪唑替代品短而濕潤力高，於潮濕處理及加熱處理後可保有此等性質。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 ()
19實例8

經由生成包括64.8g二伸乙基三胺五乙酸，23.0g NaOH，14g界面活性劑Ethylan HB4 (Akros Chemicals), 2.5g Crodamet 02已氧化第三胺化合物(Croda Chemicals)於800 mls 去離子水之溶液而製備銀鍍浴。溶液內加入1g硝酸銀於100 mls 去離子水。溶液pH藉加入稀氫氧化鈉溶液或硝酸調整至6.9。然後體積以去離子水調整至1升。

雙面銅裸板使用實例1程序使用前述溶液塗敷。於通過3 I.R.再流計畫後，使用Alpha Metal NR 300助焊劑將塗層板波浪焊接過程中可達到鍍穿孔100%填充，未顯示失光澤且焊接良好，波浪焊接試驗中獲得100%孔隙填充。

圖式簡單說明

第1圖係舉例說明再流回合溫度相對於時間的適當範例。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

四、中文發明摘要 (發明之名稱: 浸泡置換鍍銀方法)

PCB製造中裸板的墊及／或貫穿孔於黏貼其它組件之前利用鍍銀方法保護。鍍銀層藉置換方法由鍍銀組成物施用，該方法中，銀離子氧化銅並沈積一層銀於表面上。水性鍍銀組成物中，銀離子藉著摻混多配合基錯合劑維持成溶液。組成物含有銀失光澤抑制劑，且不含可將銀離子還原成銀金屬的還原劑，鹵陰離子，且大體不含非水溶劑。表面黏貼組件可使用任何商用焊劑直接焊至鍍銀接點上。銀不會沈積於焊罩上僅沈積於正電性比銀更低的金屬上。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

英文發明摘要 (發明之名稱: IMMERSION DISPLACEMENT SILVER PLATING PROCESS)

In PCB manufacture, the pads and/or through holes of a bare board are protected prior to mounting of other components by a silver plating process. The silver plate is applied from a plating composition by a replacement process in which silver ions oxidised copper and deposit layer of silver at the surface. In the aqueous plating composition the silver ions are maintained in solution by the incorporation of a multidentate complexing agent. The compositions may contain a silver tarnish inhibitor and are free of reducing agent capable of reducing silver ions to silver metal, halide ions and substantially free of non-aqueous solvent. Surface mounted components can be soldered direct to the silver coated contacts using any commercially available solder. Silver does not deposit onto solder mask, but only onto metal which is less electropositive than silver.



線

六、申請專利範圍

1. 一種在基板上形成保護銀鍍層的方法，該基板具有正電性比銀更低及包含裸板之導電金屬墊及／或貫穿孔的金屬表面，以及該基板包含在製程中保持未被鍍敷之非金屬區，該製程包含使金屬表面與包含銀離子及多配合基錯合劑之水媒劑溶液且具有pH 2至12及不含任何可使銀離子還原成銀金屬之還原劑的水性置換鍍敷組成物接觸，以於金屬表面上形成銀鍍層。
2. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該保持未被鍍敷之區域為焊罩被覆區。
3. 如申請專利範圍第1或2項之方法，其中該金屬面包括銅。
4. 如申請專利範圍第1項方法，其中該錯合劑係以比較銀離子更高其耳量存在。
5. 如申請專利範圍第1項方法，其中該錯合劑之其耳量為至少2倍銀離子其耳量。
6. 如申請專利範圍第1項之方法，其中銀離子存在於置換鍍敷組成物之濃度為0.06至32 g/l。
7. 如申請專利範圍第1項之方法，其中銀離子存在於置換鍍敷組成物之濃度為0.1至25 g/l。
8. 如申請專利範圍第1項之方法，其中銀離子存在於置換鍍敷組成物之濃度為0.5至15 g/l。
9. 如申請專利範圍第1或6項之方法，其中該錯合劑於組成物之存在量為0.1至250 g/l。
10. 如申請專利範圍第1或6項之方法，其中該錯合劑於

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

六、申請專利範圍

組成物之存在量為10至100 g/l。

11. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該錯合劑係選自伸乙基二胺四乙酸，二伸乙基三胺五乙酸，及N,N,N',N'-肆(2-羥丙基)伸乙基二胺。
12. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該置換鍍敷組成物包括界面活性劑，濕潤劑，安定劑，顆粒精練劑及／或失光澤抑制劑。
13. 如申請專利範圍第12項之方法，其中該界面活性劑於置換鍍敷組成物之摻混濃度為1至15 g/l。
14. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該鍍敷組成物不含可將銀離子還原成銀金屬的還原劑及不含鹵陰離子。
15. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該金屬面與置換鍍敷組成物之接觸係藉噴塗或浸塗於浸泡浴中，及其中過量組成物再度用於製程中。
16. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該金屬面與浸泡鍍敷組成物接觸10秒至10分鐘，接觸溫度為10至60℃。
17. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該金屬面與浸泡鍍敷組成物接觸10秒至10分鐘，接觸溫度為15至50℃。
18. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該銀鍍層厚度小於0.5 μ m。
19. 如申請專利範圍第1項之方法，其中於浸泡鍍敷步驟

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

六、申請專利範圍

時，金屬面經由於酸清潔步驟使用酸性清潔溶液接觸清潔。

20. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中於浸泡鍍敷步驟時，金屬面經由於酸清潔步驟使用酸性清潔溶液接觸清潔，及於浸泡鍍敷步驟之前，進行後清洗步驟。
21. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中於金屬面與浸泡鍍敷組成物接觸前，金屬面接受微蝕刻步驟。
22. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中於金屬面與浸泡鍍敷組成物接觸前，金屬面接受微蝕刻步驟，且介於微蝕劑步驟與浸泡鍍敷步驟之前，有個額外的酸清洗步驟。
23. 如申請專利範圍第 1 之方法，其中該鍍銀金屬面隨後經清洗及選擇性經乾燥。
24. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中導體組件稍後直接焊接於銀鍍層上。
25. 一種生成裸印刷電路板 (PCB) 的多步驟式方法，包含下列步驟：
 - i) 藉減除或添加方法，對具有曝露的金屬導體軌跡及墊及／或貫穿孔的基板提供正電性比銀更低的金屬；
 - ii) 施用焊罩來覆蓋至少軌跡部分且留下至少若干墊及／或貫穿孔曝露出，焊罩為絕緣組成物；
 - iii) 於曝露的墊及／或貫穿孔上形成銀鍍層，其方式為該金屬面與包括銀離子及多配合基錯合劑於水

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

六、申請專利範圍

媒劑溶液且具 pH 2至12及不含任何可使銀離子還原成銀金屬之還原劑之水性置換鍍敷組成物接觸而於金屬面上形成銀鍍層。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

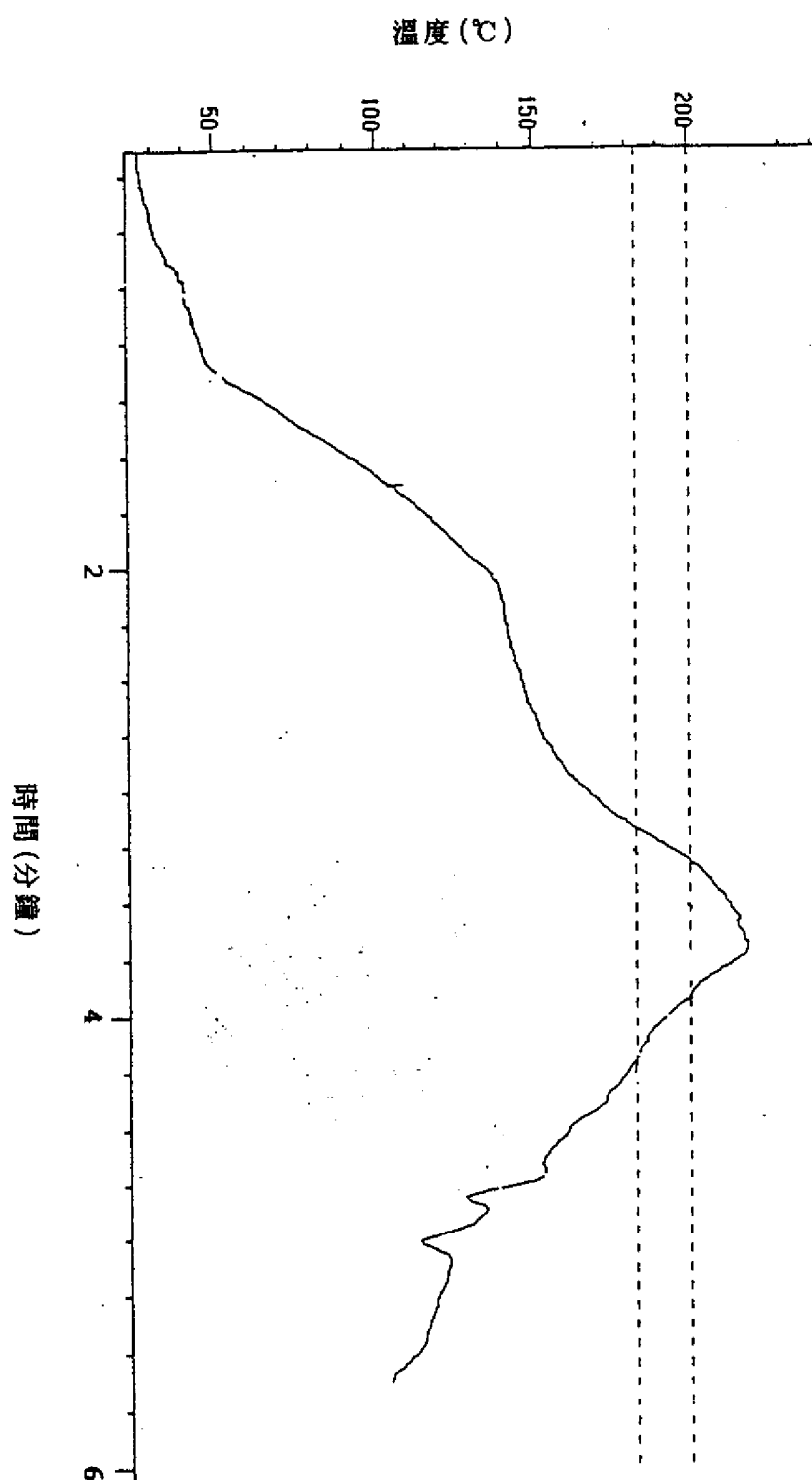
裝

訂

線

85102178

408189



第 1 圖